

ポリマーゲルにおける吸着による体積相転移の研究

著者	村瀬 靖幸
号	3202
発行年	2003
URL	http://hdl.handle.net/10097/8474

氏 名	むら せ やす ゆき 村 瀬 靖 幸
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	ポリマーゲルにおける吸着による体積相転移の研究
指 導 教 官	東北大学教授 栗原 和枝
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 栗原 和枝 東北大学教授 今野 幹男 東北大学教授 星野 仁

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序論

私達の生活の周りにたくさん存在しているポリマーゲルは、多量の溶媒を吸収して、有限の体積で膨潤し、柔軟性と機能性を併せ持つという特徴がある。機能性についての研究を深めれば、より効果的に応用されたポリマーゲルが製品になることが期待される。

そこで、ポリマーゲルの機能性の特徴である、周囲の温度、pH などの環境に対応して体積等が変化し、ミクロな分子レベルの応答をマクロに拡大する点に対して、理解を深めるために、本研究では、ポリマーゲルへの物質の吸着とゲルの体積相転移を組み合わせることにより、外部刺激に応じて変化する様々な物質の特徴的な吸脱着（出し入れ）について実験を行った。一般的で、連続的に変化させることのできる外部刺激は温度変化である。そこで、ポリマーゲルとしては、温度変化によって体積相転移をする *N*-イソプロピルアクリルアミド NIPA ゲルを用いた。吸着挙動を調べる物質としては、界面活性剤・色素・溶媒を用いた。

第 2 章 ポリマーゲルの体積相転移による界面活性剤の可逆的吸脱着

NIPA ゲルは、わずかな界面活性剤の添加により体積相転移温度が大きく変化し、界面活性剤の種類によって相転移温度が大きく異なることが報告されている。その原因を探るために、NIPA ゲルに対する各種界面活性剤の吸着等温線の測定を行った。

NIPA ゲルの体積相転移温度を大きく変化させる界面活性剤は、NIPA ゲルへの吸着量の大きいことが示された。また、図 1 に示すように、測定したすべてのイオン性界面活性剤において、相転移温度の変化と吸着量の変化には比例関係にあることが示された。すなわち、ゲルの相転移温度の変化は界面活性剤の吸着量によって決定されていることがわかった。しかし、同じ吸着量でも、界面

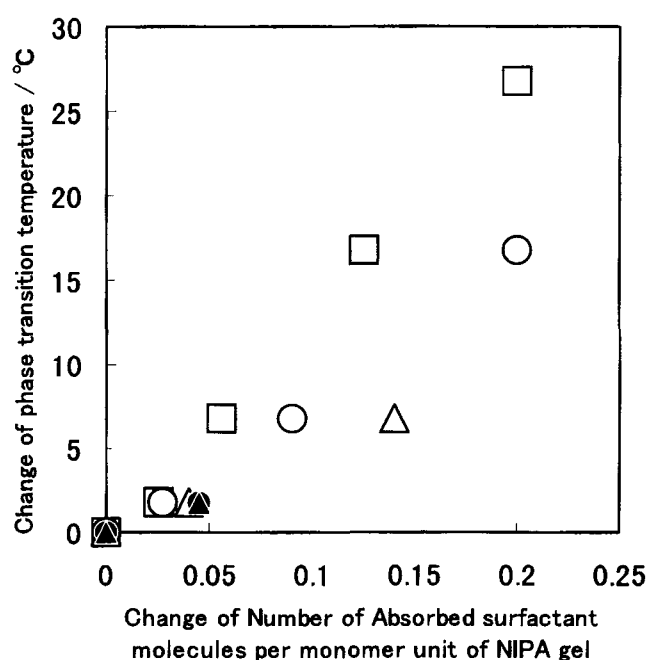


図1. 各界面活性剤の吸着分子数の増加に対する NIPA ゲルの体積相転移温度の上昇温度

□ : R12SO4Na、○ : R12SO3Na、
● : R12PO4TEA、
△ : R12NH4Cl、▲ : R12TAC

活性剤の種類によっては、異なる体積相転移温度になることも示された。この結果から、界面活性剤の親水基のわずかな構造の違いにより、水和や親水基同士の相互作用が異なるので、ゲルの体積相転移温度に影響を及ぼしていると考えられる。対照的に、非イオン界面活性剤は NIPA ゲルにほとんど吸着しなくて、体積相転移に影響を与えないことも示された。

NIPA ゲルの体積相転移に伴って、界面活性剤のゲルへの吸着能が可逆的かつ不連続的に変化し、その転移点で吸着等温線に、ヒステリシスが現われることを初めて見出した。これにより、わずかな界面活性剤濃度の違いにより、不連続な膨潤挙動と同様な界面活性剤の吸着挙動が示された。この現象は、高分子鎖のコンホメーション変化によって界面活性剤と高分子との親和性が協同現象的に変わることを意味しており、大変興味深い。

第3章 ポリマーゲルネットワーク中での界面活性剤の会合挙動

ポリマーゲルの内の水相での界面活性剤の会合挙動について調べる研究とその評価法について検討を行った。具体的には、ゲルに圧力をかけて、ゲル内の界面活性剤水溶液を押し出して、NIPA ゲル内の界面活性剤濃度を求めた。また、油溶性色素の可溶化を利用して、ゲル内部での界面活性剤の可視化も行った。これらの実験結果から、ゲル内の界面活性剤の会合挙動について議論を行った。

イオン性界面活性剤の場合には、ゲルの種類によりゲルの内での会合挙動に違いのあることがわかった。界面活性剤が高分子鎖に吸着する場合と、吸着はせず、ゲル内の水相中でミセルを形成する場合が存在するのである。これらの会合挙動はゲル内の水相を高分子鎖近傍とそれ以外の水相で異なると考えることにより解釈できた。

非イオン界面活性剤はゲル内で会合（ミセル形成）しないことがわかった。この理由としては、非イオン界面活性剤のミセルサイズが NIPA ゲルネットワークよりも大きいためか、非イオン界面活性剤のミセルが高分子鎖のように振る舞い、NIPA ゲルの高分子鎖と相分離しているからだと思

えている。ゲル内で界面活性剤がミセル等の会合体を形成しないという事実は今までに報告がなく大変興味深い。また、Yellow AB のような色素を用いるという簡便な方法で、ゲル内部の分子集合状態を知ることができるので、この色素を用いる方法はゲル内部を知るための一つの実験方法になることが示された。

第4章 ポリマーゲルへの色素および溶媒の吸着と膨潤挙動

髪の毛が染まることに対する理解を助ける一つの方法として、一般的なポリマーゲルと、髪を染めるときに使用する色素ならびに浸透促進剤との相互作用について興味を持った。これまでの実験で用いてきた NIPA ゲルは髪の毛とは明らかに性質の違うゲルであるが、髪の毛と比較すると非常にシンプルな構造なので、基礎的な実験データになるからである。そこで、エリスロシン B という色素と比較的疎水的な溶媒で髪の毛に対する浸透促進剤でもあるベンジルアルコール (BA) が、NIPA ゲルに対してどのような吸着挙動をとるのかを調べた。また、これらの物質存在下でのゲルの膨潤挙動についても検討した。

NIPA ゲルに対して BA は BET 型の吸着挙動を示し、エリスロシン B は Langmuir 型の吸着を示した。ゲルに対するこれらの型の吸着挙動は初めて見出された。

これらの物質の吸着による NIPA ゲルの膨潤挙動を検討した。BA の場合、25 °Cにおいて、BA 濃度の低い時と、飽和濃度に近い領域でゲルが膨潤し、その中間の組成でゲルが収縮するという再帰挙動を示した。この膨潤/収縮挙動と吸着等温線を比較すると、最初のゲルの収縮はゲル中の BA の吸着量が 0.5 に到達したときに起こった。そして、ゲル外の BA 濃度が BA の分離のはじまる 0.4M のときに、再度のゲル膨潤の起こることがわかった。これらの結果は、NIPA ゲルが BA を選択的に吸着し、ゲル中に濃縮する能力を有することを意味している。一方、色素の場合、NIPA ゲルの膨潤挙動に全く影響を与えなかった。

第5章 総括

本研究の背景から結果・考察までを要約してまとめた。

ゲルへの吸着挙動には、ゲルの体積変化を伴うために不連続な吸脱着をするというゲル特有の現象が示された。このようなゲルの体積変化と吸着挙動を利用して分子認識への理解を深めようとする研究も行われている。ゲルの体積変化によりゲルの持つ吸着能力の変化が生じるので、それを利用して分子認識してしまおうというものである。このような研究は、共有結合を利用するものは以前より取り組まれている。しかし、分子間力・水素結合・静電相互作用・疎水性相互作用といった複数の相互作用を利用した研究は、新しく、これからの発展が期待されている。

また、今後は、ゲル内部で具体的にどのような吸着サイトにどのように吸着しているかなどの、ゲル内部の具体的な知見を深まることが期待される。本研究の結果からもある程度ゲル内部の様子を理解することができるようになったが、さらに詳細な知見の集積により、ゲルの応用の可能性が広がると期待をしている。

以上のような今後期待される研究に対しても言及して総括とした。

論文審査結果の要旨

私達の生活の周りにたくさん存在しているポリマーゲルは、多量の溶媒を吸収して、有限の体積で膨潤し、柔軟性と機能性を併せ持つという特徴がある。機能性についての研究を深めれば、より効果的に応用されたポリマーゲルが製品になることが期待される。本論文では、ポリマーゲルへの物質の吸着によるゲルの体積相転移を用い、外部刺激に応じて変化する様々な物質の特徴的な吸脱着（出し入れ）を材料として用いるため、その機構の解明を目的として研究を行っている。具体的には、温度変化によって体積相転移する NIPA ゲルを用いて、界面活性剤・色素・溶媒の吸着挙動が調べられた。本論文は、これらの研究成果をまとめたもので、全文 5 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第 2 章では、NIPA ゲルの体積相転移温度の変化は界面活性剤の吸着量によって決定されていることが示された。対照的に、非イオン界面活性剤は NIPA ゲルにほとんど吸着しなくて、体積相転移に影響を与えないことも示された。NIPA ゲルの体積相転移に伴って、界面活性剤のゲルへの吸着能が可逆的かつ不連続的に変化し、その転移点で吸着等温線に、ヒステリシスが現われることを初めて見出している。これにより、わずかな界面活性剤濃度の違いにより、不連続な膨潤挙動と同様な界面活性剤の吸着挙動が示された。この現象は、高分子鎖のコンホメーション変化によって界面活性剤と高分子との親和性が協同現象的に変わることを意味しており、極めて重要な成果である。

第 3 章では、ポリマーゲルの内の水相での界面活性剤の会合挙動について研究を行い、ゲル内の会合挙動を調べる評価法についても検討を行っている。イオン性界面活性剤の場合には、界面活性剤が高分子鎖に吸着する場合と、吸着はせず、ゲル内の水相中でミセルを形成する場合が存在することが示された。これらの会合挙動はゲル中の水相を高分子鎖近傍とそれ以外の水相で異なることを考えることにより解釈できた。また、Yellow AB のような色素を用いるという簡便な方法で、ゲル内部の分子集合状態を知ることができた。このような簡便な方法で、ゲル内部を知ることができるのは、重要な知見を与えるものである。

第 4 章では、NIPA ゲルに対する比較的疎水性の溶媒であるベンジルアルコール (BA) と色素 (エリスロシン B) の吸着等温線を測定し、これらの物質とゲルとの相互作用を研究している。NIPA ゲルに対して BA は BET 型の吸着挙動を示し、エリスロシン B は Langmuir 型の吸着を示した。BA の結果は、NIPA ゲルが BA を選択的に吸着し、ゲル中に濃縮する能力を有することを意味していて大変興味深い。

第 5 章は結論である。

以上要するに本論文は、ポリマーゲルへの物質の吸着とゲルの体積相転移を組み合わせることにより、外部刺激に応じて変化する様々な物質の特徴的な吸脱着（出し入れ）についての研究を行っており、材料化学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。